

文章编号:1673-9981(2014)02-0112-05

5%鱼藤酮悬浮剂的研制

蔡德胜¹, 陈维洪², 范小英²

1. 江门市大光明农化新会有限公司, 广东 江门 529000;

2. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)精细化工研究开发中心, 广东 广州 510650

摘 要:为制备无公害农药鱼藤酮水悬浮剂,对润湿分散剂、粘度调节剂等进行了实验,通过流点法筛选出合适的润湿分散剂。实验结果表明,制备鱼藤酮悬浮剂时选用农乳 602 和 SC3 复合作为润湿分散剂,黄原胶与白炭黑复配作为粘度调节剂;制备的质量分数 5% 鱼藤酮悬浮剂的最佳配方(质量分数)为:5% 鱼藤酮、4% 分散剂 SC3、1% 农乳 602、0.1% 黄原胶、1% 白炭黑、5% 乙二醇、0.2% 甲醛,去离子水为余量。该配方制剂的起始外观,冷、热贮存外观,经时贮存和稀释稳定性、流动性均符合水悬浮剂标准的要求。

关键词:鱼藤酮;悬浮剂;研制

中图分类号:S482.3

文献标识码:A

农药悬浮剂是以水为分散介质,通过砂磨粉碎,将固体农药分散于水中,形成一种高度分散的多相的复杂体系。该体系具有粒径小,分散性好,流动性好、悬浮率高、生物活性高,使用剂量小、耐雨水冲刷,残留低,对人畜低毒,环境友好等特点,而且在生产与使用中无粉尘漂移,不易燃易爆,提高了包装、运输和贮藏的安全性^[1-2]。鱼藤酮是一种较完善的植物源生物杀虫剂,对害虫的广谱作用大,对天敌干扰少,在环境中易于降解,资源丰富等特点,且可防治的有害生物种类多,其市场发展空间极其广阔^[3]。目前市场制剂中大多是乳油,少数是可湿性粉剂。本研究是以水取代有机溶剂开发无公害农药鱼藤酮的“绿色”制剂——悬浮剂,解决其在水中溶解度低、稳定性差等一系列问题,为鱼藤酮悬浮剂工业化生产提供一些理论基础。影响悬浮剂制剂稳定性的因素很多,要保持农药悬浮剂贮存期间物理稳定性,使悬浮剂中分散粒子的粒度及其分布保持不变,可以通过选择适宜的助剂与农药配伍及利用加工工艺解决,其最主要影响因素为分散剂、粘度调节剂和粒径

等。其粒径可通过砂磨后控制在 5 μm 以下。

1 试验材料与仪器

1.1 实验材料

原药:鱼藤酮(纯度 95%)。

润湿分散剂:分散剂 NNO,分散剂 D425(美国阿克苏),分散剂 85A(美德维实伟克公司),分散剂 4894(美国亨斯迈),分散剂 SC3(日本竹本油脂株式会社),木质素磺酸钠,农乳 602、农乳 700、农乳 BY110,木质素磺酸钙。

粘度调节剂:羟乙基纤维素、黄原胶、硅酸镁铝、白炭黑。

抗冻剂:乙二醇。

防腐剂:甲醛。

1.2 实验仪器

NDJ-7 旋转式黏度计,电子天平,冰箱,烧杯,比色管,安培瓶,移液管,恒温水浴锅,电热恒温培养箱,ISSMJ01-1 立式砂磨机,pH-3C 数显酸度计,

收稿日期:2014-02-19

作者简介:蔡德胜(1969-),男,广东江门人,工程师。

GCW-38 型实验室超微粉碎机.

1.3 制备方法

先将鱼藤酮原药用微粉碎机粉碎,然后将鱼藤酮、润湿分散剂、粘度调节剂、乙二醇、甲醛和水按照一定比例配好,加入立式砂磨机中,再加入等体积的锆珠,以 1400 r/min 进行砂磨,即制得鱼藤酮农药悬浮剂.

2 实验结果与讨论

2.1 润湿分散剂的筛选

农药悬浮剂是一种不稳定的分散体系,通过加入润湿分散剂更好地阻隔粒子间的相互作用,以维持悬浮体系的稳定.国内外在报道悬浮剂时提出了“流点”的概念,用这种方法可以测出不同润湿分散剂对同一种固体活性物的流点.流点与润湿分散剂的活性有关,即润湿分散剂的活性越高,流点越低;对同一固体活性物来说,表面活性剂对其性能优越,所需表面活性剂的量越少^[4-5].

先将鱼藤酮原药用微粉碎机粉碎后待用,然后用蒸馏水将所选分散剂分别配制成质量分数为 5% 的水溶液.称取 5.0 g 上述粉碎好的鱼藤酮原药置于 50 ml 烧杯中,称重,然后用胶头滴管将所配的分散剂水溶液滴加到烧杯中,边滴边搅拌,不时将药匙提起,直至有液滴开始滴下时,停止滴加,称重,记录滴加溶液的质量.最后,计算出单位质量有效成分所

需溶液的量,这个量即流点.试验结果列于表 1.

表 1 润湿分散剂的流点

Table 1 The flow point of wetting dispersant

分散剂	流点/(mL·g ⁻¹)	分散剂	流点/(mL·g ⁻¹)
NNO	0.7233	木质素磺酸钠	0.7168
D425	0.4869	农乳 602	0.5296
SC3	0.4265	农乳 700	1.1021
85A	0.5189	农乳 BY110	1.0676
4894	0.5268	木质素磺酸钙	0.7683

由表 1 可知,用流点法测出润湿分散剂流点较小的是分散剂 D425、分散剂 SC3、分散剂 85A、分散剂 4894 和农乳 602.流点越小,表明该分散剂越适用于该悬浮液的有效成分鱼藤酮,因此选择流点小的分散剂作为鱼藤酮的分散剂.

2.2 最优润湿分散剂的选择

分散剂是制备悬浮剂的重要组成部分之一,是影响制剂主要技术指标和分散性的重要因素.农药活性成分功效发挥的大小,主要取决于农药制剂的稀释液在靶标上的润湿和展着情况,制剂表面张力越低,覆盖表面积越大.要想获得性能良好的农药悬浮剂,选择适当的分散剂至关重要.按悬浮剂的配制方法制备鱼藤酮悬浮剂,其试验结果列于表 2.

表 2 润湿分散剂的试验结果

Table 2 The choice of wetting dispersant

编号	鱼藤酮用量 w/%	分散剂用量 w/%					乙二醇用量 w/%		指 标			
		农乳 602 号	D425	SC3	85A	4894	量 w/%	w/%	悬浮率/%	持泡沫量/mL	筛析/%	分散性
1	5.0	4.0	0	0	0	0	5.0	86	93	24	96	可
2	5.0	1.5	0	0	0	0	5.0	88.5	95	22	98	良
3	5.0	1.0	0	0	0	0	5.0	89	92	20	95	可
4	5.0	0.5	0	0	0	0	5.0	89.5	91	23	93	可
5	5.0	1.0	4.0	0	0	0	5.0	85	94	25	97	可
6	5.0	1.0	0	4.0	0	0	5.0	85	98	24	98	良
7	5.0	1.0	0	0	4.0	0	5.0	85	96	23	98	良
8	5.0	1.0	0	0	0	4.0	5.0	85	96	22	98	良

由表 2 可知,1~4 号试验中农乳 602 的用量对悬浮率的影响不大,经综合考虑悬浮率以及成本效益,本试验选择分散剂农乳 602 用量为 1%.5~8 号分散剂复配试验显示,分散剂复和使用均比单一使

用 602 制得的悬浮剂的悬浮率高,其中使用农乳 602 和 SC3 复合配制的鱼藤酮悬浮剂的悬浮率最高,故选择质量分数 4% 分散剂 SC3 和质量分数 1% 农乳 602 为最佳组合.

2.3 粘度调节剂品种和用量的确定

根据以往经验,选择白炭黑与羟乙基纤维素、黄原胶和硅酸镁铝作为粘度调节剂.在鱼藤酮、分散剂 SC3、农乳 602、乙二醇和甲醛的质量分数分别为 5%,4%,1%,5%,0.2%的条件下,将粘度调节剂按一定比例与上述物质和水配成悬浮剂.根据流动性及倾倒性等指标,采用优化组合法进行试验,试验结

果列于表 3.

由表 3 可知,当黄原胶和白炭黑的质量分数分别为 0.1%和 1%时,所配制的悬浮液的流动性、倾倒性和稳定性最好.经综合考虑价格等因素,最后选择黄原胶与白炭黑复配作为增稠剂,其质量分数分别为 0.1%和 1%.

表 3 粘度调节剂种类和用量的试验结果
Table 3 The choice of viscosity regulator

编号	黄原胶用量 w/%	硅酸镁铝用量 w/%	羟乙基纤维素用量 w/%	白炭黑用量 w/%	指 标		
					倾倒性	流动性	稳定性
1	0.05	0	0	1	良	优	差
2	0.1	0	0	1	良	良	良
3	0.2	0	0	0.5	可	差	良
4	0.4	0	0	0	可	可	良
5	0	0.2	0	1	良	良	可
6	0	0.3	0	1	可	可	良
7	0	0.4	0	0.5	可	可	可
8	0	0.5	0	0	可	可	差
9	0	0	0.1	0	良	良	差
10	0	0	0.1	0.5	良	良	可
11	0	0	0.1	1	可	可	良
12	0	0	0.2	0	可	可	可

2.4 水质的影响

在所配制的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂中,水所占的比例约为 85%,水的硬度会影响制剂的物理稳定性及乳化程度.本试验考察了不同水质对悬浮剂的影响,试验结果列于表 4.

表 4 水质对制剂稳定性的影响

Table 4 Water quality impact on the stability of the formulation

水质类型	起始 外观	冷贮 外观	热贮 外观	乳化分 散性	结论
蒸馏水	优	优	优	优	优
去离子水	优	优	优	优	优
自来水	良	良	良	良	良
0.342 g/L 标准硬水	良	良	劣	劣	不合格

由表 4 可知,用蒸馏水和去离子水配制的鱼藤酮悬浮剂的稳定性好,但考虑经济成本,选择去离子水较合适.

3 产品稳定性检测

3.1 热贮稳定性^[6]

按最优配方(质量分数):5%鱼藤酮、4%分散剂 SC3、1%农乳 602、0.1%黄原胶、1%白炭黑、5%乙二醇、0.2%甲醛,去离子水为余量制成悬浮剂.将该悬浮剂在(54±2)℃恒温箱中静置贮存 14 d 后取出,进行悬浮率、分散稳定性等项目的分析检测,试验重复 3 次,试验结果列于表 5.

表 5 5%鱼藤酮悬浮剂热贮稳定性的测试结果
Table 5 Hot storage stability results of 5% rotenone SC

编号	悬浮率/%		分解率/%	pH 值		分散稳定性	
	贮前	贮后		贮前	贮后	贮前	贮后
1	98	95	2.1	6.5	6.2	合格	合格
2	97	94	2.0	6.4	6.1	合格	合格
3	97	93	2.0	6.3	6.0	合格	合格

由表 5 可知,采用优化配方制备的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂的平均分解率为 2.05%,达到了 GB/T 19136-2003 农药标准规定的分解率小于 5%;制剂的悬浮率、pH 值及分散稳定性等指标在贮存前后基本无变化,说明所制备的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂的热贮稳定性良好。

表 6 5%鱼藤酮悬浮剂冷贮稳定性的测试结果
Table 6 Cold storage stability results of 5% rotenone SC

编号	倾倒性		筛析/%		分解率/%	悬浮率/%		分散稳定性	
	贮前	贮后	贮前	贮后		贮前	贮后	贮前	贮后
1	合格	合格	99.9	99.6	1.67	97	93	合格	合格
2	合格	合格	99.9	99.4	1.71	98	94	合格	合格
3	合格	合格	99.8	99.4	1.67	97	94	合格	合格

由表 6 可知,制剂在冷贮 7d 后,筛析平均降低 0.4%,悬浮率平均降低 4%,平均分解率为 1.68%,分散稳定性合格,说明所制备的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂冷贮稳定性良好。

3.3 经时稳定性

将所配制的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂放入安培瓶密封,分别在室温及 0~5℃贮存 24 个月及 12 个月,观察制剂外观随时间的变化情况,试验结果列于表 7。

表 7 5%鱼藤酮悬浮剂经时稳定性的测试结果
Table 7 The time stability of 5% rotenone SC

编号	贮存条件	贮存时间/月	外观	分散稳定性	相对分解率/%
1	室温	24	微量分层,流动液体	合格	1.8
2	0~5℃	12	微量分层,流动液体	合格	2.2

由表 7 可以看出,制剂在室温及 0~5℃分别贮存 24 个月、12 个月后,出现微量分层,属于正常现象;该制剂的分散稳定性合格,其相对分解率小于 5%,说明所配制的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂的经时稳定性良好。

3.4 制剂的理化指标

按试验确定的最优配方(质量分数):5%鱼藤酮、4%分散剂 SC3、1%农乳 602、0.1%黄原胶、1%白炭黑、5%乙二醇、0.2%甲醛,去离子水为余量配制成悬浮剂,所配制的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂的技术指标列于表 8。

3.2 冷贮稳定性

将所配的质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂放入安瓿瓶中(20 g/瓶),用酒精喷灯封口。然后放入(0±2)℃冷箱中贮存 7 d 后取出,恢复室温后检测各项指标^[4],其结果列于表 6。

表 8 5%鱼藤酮悬浮剂的技术指标
Table 8 The specifications 5% rotenone SC

项 目	技术指标
外 观	浅黄色或白色、易流动液体
鱼藤酮质量分数/%	5
pH 值	6.0~8.0
粒径(1~5 μm)占有率/%	>90
悬浮率/%	≥90
倾倒后残余物/%	≤5
洗涤后残余物/%	≤0.5
(湿筛) - 75 μm 占有率/%	≥98
持久起泡性(1min 后)/mL	≤25
自动分散性	优
低温稳定性[(0±2)℃, 7]	合格
热贮稳定性[(54±2)℃, 14]	合格

4 结 论

制备质量分数 5%鱼藤酮悬浮剂的过程中,选用农乳 602 和 SC3 复合作为润湿分散剂,黄原胶与白炭黑复配作为粘度调节剂。5%鱼藤酮悬浮剂最佳配方(质量分数)如下:5%鱼藤酮、4%分散剂 SC3、1%农乳 602、0.1%黄原胶、1%白炭黑、5%乙二醇、0.2%甲醛,去离子水为余量。该配方制剂的冷、热贮存外观,经时贮存和稀释稳定性、流动性均符合水悬浮剂标准的要求。该制剂提高了农药有效成分在水中的分散度,增强了农药对防治靶标的渗透能力,提高了防治效果和原药利用率,同时该制剂具有低毒、低残留的特点,符合无公害农药要求。

参考文献:

- [1] 仲苏林,曹新梅,曹雄飞,等. 30%苯醚甲环唑·丙环唑悬乳剂的研制[J]. 世界农药,2009,31(6):36-38.
- [2] 张国生,李琳光. 农药悬浮剂的配方技术[J]. 世界农药,2010,28(4):10-17.
- [3] 邵振润,张帅,高希武. 杀虫剂科学使用指南[M]. 北京:中国农业出版社,2012.
- [4] 武步华,路福绥,薛背背,等. 10%氟啶脲水悬浮剂润湿分散剂的筛选[J]. 山东农业大学学报(自然科学版),2011,42(2):259-262.
- [5] 武步华,司国栋,李杰,等. 30%噻虫嗪水悬浮剂的研制[J]. 农药研究,2011,12(8):19-21.
- [6] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998:391-413.

Preparation of Rotenone 5% Suspension Concentrate

CAI Desheng, CHEN Weihong, FAN Xiaoying

1. Jiangmen Daguangming Agrochemical Xinhui Co. Ltd., Jiangmen 529000, China; 2. Fine Chemical Industry Center of Guangdong General Research Institute for Industrial Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: To prepare the polluted Rotenone 5% suspension concentrate (SC), experiments of selecting wetting dispersant and viscosity regulator were carried out, and an appropriate wetting dispersant was screened out by flow point method. The experiment result showed the best formula of rotenone (5%) was composed of dispersing agent SC3(4%), emulsifier 602(1%), xanthan gum (0.1%), silica white(1%), ethylene glycol(5%), methanal(0.2%) and the balance of deionized water. The dispersion, pourability, liquidity and stability index were qualified. The hot or low temperature stability, time stability dilution stability and liquidity conforms to the quality standard of SC.

Key words: rotenone; suspension concentrate; preparation